

氏 名	山口 友佳
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第3640号
学位授与の日付	平成20年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Study on Single Molecule Magnets. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of 3d-4f Complexes with Tripodal Ligands (単分子磁性体の研究 三脚型配位子を含む3d-4f系錯体の合成、構造および磁気的性質)
論文審査委員	教授 小島 正明 教授 石田 祐之 教授 黒田 泰重

学位論文内容の要旨

単一の分子でありながらバルク磁石の振る舞いをする単分子磁性体は、そのナノサイズを利用して飛躍的に大きな磁気メモリー量の高密度記憶素子を可能とするだけではなく、量子効果に基づく量子コンピュータ素子への応用開発にもつながるため大きな期待が寄せられている。単分子磁性体となるためには、分子が大きなスピン量子数の基底状態をとり、かつ、大きな磁気異方性を示すことが必要である。このような条件を満足する分子系として従来の3d金属クラスターから、ここ2年ほどの間に3d-4f系の多核錯体に興味に移りつつある。しかし、合成上の困難さのため、3d-4f系化合物を用いて単分子磁性体創製を目指した研究は最近までほとんどなかった。申請者は、錯体配位子法を用いる普遍的な3d-4f系2、3、4核錯体の合成法を確立した。3d金属イオンを錯体配位子として4f金属イオンに配位させるこの方法は、強磁性的な3d-4f間の相互作用をもたらすだけでなく、反強磁性的になりやすい3d-3d(あるいは4f-4f)間の相互作用を排除することができ、なおかつ、分子設計を行いやすい極めて有用な方法である。申請者はこの手法を利用して合理的な分子設計に基づく新奇の3d-4f系単分子磁性体の創製を目的として研究を開始した。

当初、3個のフェノール基を含む三脚型6座配位子 ($\text{H}_3\text{L}^{\text{a}}$) を用いた。錯体配位子法により得られた2核 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ 錯体 ($[(\text{NiL}^{\text{a}})\text{Dy}(\text{hfac})_2]$ ($\text{hfac}^- = \text{hexafluoroacetylacetonate}$) は、弱いながらも単分子磁性体の特徴である交流磁化率の周波数依存性を示した。しかし、この錯体系には、錯体配位子である $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{a}})]^-$ のフェノール性酸素の架橋能力が比較的弱いため、最も興味深い3核錯体、 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ の合成が容易ではなく、さらに、結晶構造を検証したところ、分子間に $\pi\text{-}\pi$ スタッキング相互作用が存在し、単分子磁性体となることを阻害しているという問題点が明らかになった。そこで、 $\text{H}_3\text{L}^{\text{a}}$ のベンゼン環の3位にメトキシ基を導入 ($\text{H}_3\text{L}^{\text{b}}$) することにより、配位原子として酸素を好む Ln^{III} との親和性を高めた。その結果、目的とした3核錯体を合成できたばかりでなく、立体効果により分子間の相互作用も除去することに成功した。この Co-Ln-Co 3核錯体 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy}$) は、いずれも交流磁化率の周波数依存性を示し、単分子磁性体となっていることが明らかになった。また特に CoTb 錯体では強い強度のシグナルが得られた。

本研究では4種のタイプの3d-4f系多核錯体の合成法を確立した。さらに配位子を改良し、用いる金属の組み合わせを変えることによって単分子磁性体としての性質を向上させることに成功した。

論文審査結果の要旨

単一の分子でありながらバルク磁石の振る舞いをする単分子磁性体は、そのナノサイズを利用して飛躍的に大きな磁気メモリー量の高密度記憶素子を可能とするだけでなく、量子効果に基づく量子コンピュータ素子への応用開発にもつながるため大きな期待が寄せられている。単分子磁性体となるためには、分子が大きなスピン量子数の基底状態をとり、かつ、大きな磁気異方性を示すことが必要である。単分子磁性体の研究は、もっぱら3d金属クラスター系で行われてきたが研究に行き詰まりが見られ、新しい系の出現が待たれていた。

申請者は、3d-4f系の多核錯体単分子磁性体創製を目指した研究を行った。3個のフェノール基を含む三脚型6座配位子の単核3d金属錯体を4f金属イオンに配位させる錯体配位子法により2, 3, 4核錯体を合成した。共存配位子の選択により核数制御を達成した。ここに、従来、困難とされていた3d-4f系の多核錯体を合理的に設計・単離できる道が拓かれた。

上で合成した3d-4f系は、単分子磁性体となるための二つの条件を備えているが、最後の条件「分子間に磁氣的相互作用がないこと」を満たしていないことが明らかになった。そこで、配位子の検討を行い、三脚型6座配位子上に置換基（メトキシ基）を導入した。その結果、分子間の相互作用を排除することができたばかりでなく、配位原子として酸素を好む4fイオンとの親和性を高める効果ももたらした。以上のように、申請者は、錯体配位子法を効果的に利用することにより新しい3d-4f系の単分子磁性体の創出に成功した。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を詳細に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。